

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-096849

(43)Date of publication of application : 12.04.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 06-228378

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1994

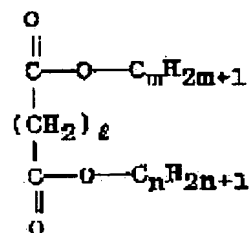
(72)Inventor : MATSUI TORU
TAKEYAMA KENICHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolytic secondary battery having less cycle capacity deterioration and high reliability by obtaining such an electrolyte as allowing the secondary battery to be charged even after over-discharging thereof through the impregnation of a nonaqueous electrolyte with specific aliphatic saturated dicarboxylic acid ester.

CONSTITUTION: This nonaqueous electrolytic secondary battery is provided with a positive electrode, an alkaline ion conductive nonaqueous electrolyte and a negative electrode using alkaline metal as an active material. The electrolyte contains aliphatic saturated dicarboxylic acid ester expressed by the formula where '1' stands for a value equal to or larger than 0, and 'm' and 'n' stand for a value equal to or larger than 1. Also, a main solvent for the electrolyte is preferably at least one type selected from ethylene carbonate, propylene carbonate and diethyl carbonate. Furthermore, the content of the main solvent is preferably equal to or above 60vol.% of a solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-96849

(43)公開日 平成8年(1996)4月12日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-228378

(22)出願日 平成6年(1994)9月22日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 松井 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 竹山 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

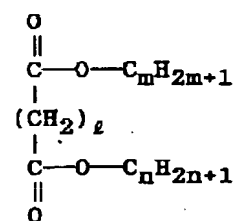
(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【目的】 過放電を行っても、次の充電過程で充電電圧が急上昇することなく充電でき、サイクル容量劣化の少ない信頼性の高い非水電解質二次電池を提供する。

【構成】 正極、アルカリイオン伝導性の非水電解質、およびアルカリ金属を活性物質とする負極を具備し、電解質は、化1で示される脂肪族飽和ジカルボン酸エステルを含有する非水電解質二次電池。電解質の主溶媒には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびジエチルカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いる。

【化1】



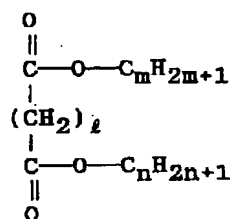
(ただし、 $l \geq 0$ 、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$
である。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、アルカリイオン伝導性の非水電解質、およびアルカリ金属を活物質とする負極を具備し、前記電解質は、化 1 で示される脂肪族飽和ジカルボン酸エステルを含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【化 1】



(ただし、 $l \geq 0$ 、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

【請求項 2】 前記電解質の主溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびジエチルカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解質二次電池、特に、その電解質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 今日、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の有機溶媒に、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 等の溶質を溶かして得られる電解液と、リチウム等のアルカリ金属を活物質とする負極を組み合わせた非水電解質電池は、高エネルギー密度を有するため、電子時計、カメラをはじめとする小型電子機器に広く用いられるようになった。この種の非水電解質電池を充電可能にする課題のひとつは、充電過程において負極上に析出するアルカリ金属の形態が、樹枝状、フィブリル状、針状という、いわゆるデンドライトになることである。このデンドライトが著しく成長すると負極と正極の内部短絡、発火という危険性が増加するばかりか、以降の放電過程で溶解させてもデンドライトの局部的溶解が進行し、一部は電気的に極板より遊離するためすべてのデンドライトを溶かし出すことができない。すなわち、充電（析出）量に対する放電（溶解）量が小さくなり、充放電効率が低下するとともに、サイクル寿命が短くなる。このような、課題を解決する方法として、ケトン基を二つ以上含む環状化合物を添加剤として電解液へ加える試みがある（特開平 5-82168 号報）。

【0003】

2

10

【発明が解決しようとする課題】 上記のケトン基を二つ以上含む環状化合物、例えば無水マレイン酸、無水コハク酸等を添加剤として用いた電池では、電池を 0 V 近くまで過放電した場合、次の充電過程の初期で電池電圧が急激に上昇し十分に電池を充電できず、以降の充放電サイクルでは極端に充放電容量が少なくなるという不都合を生じることが判明した。この理由は、ケトン基を二つ以上含む環状化合物は、ケトン基相互の電子反発と環状構造のために歪が大きく、負極活物質であるアルカリ金属により電気化学的に還元分解されやすいためである。一方、この化合物は、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル類と混合することにより、電池の開回路状態では安定に存在する。これは、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル類がリチウム等のアルカリ金属と容易に反応し、ケトン基を二つ以上含む環状化合物とアルカリ金属との反応が事実上抑制されるためである。しかし、電池の開回路状態では、電池の使用にともなって、活性なアルカリ金属表面とケトン基を二つ以上含む環状化合物は接触し、環状化合物は還元分解され負極表面上に強固な皮膜を形成する。この時の皮膜の厚みは電池が過放電されるほどますます堆積し強固になる。したがって、過放電後に電池を充電しようとしても、皮膜を破壊することが容易ではなくなり、充電初期の電圧が急激に上昇し、電解液の電気化学的に安定な範囲で充電を行うことが困難になる。本発明は、このような従来の欠点を除去するものであり、電池の過放電を行った後も充電を行うことができる電解液を得ることによって、サイクル容量劣化の少ない、充放電サイクル寿命の長い、信頼性の大きい非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

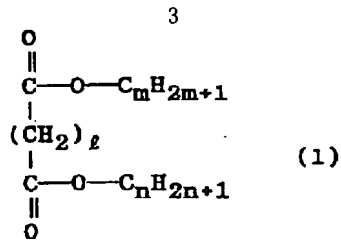
30

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の非水電解質二次電池は、正極、アルカリイオン伝導性の非水電解質、およびアルカリ金属を活物質とする負極を具備し、前記電解質は、以下の式（1）で示される脂肪族飽和ジカルボン酸エステルを含有するものである。脂肪族飽和ジカルボン酸エステルの特に好ましい含有量は、溶媒中 5 vol % 以上である。ここで、前記電解質の主溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびジエチルカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。また、これらの主溶媒は、溶媒中特に 60 vol % 以上であることが好ましい。

【0005】

【化 2】



(ただし、 $\ell \geq 0$ 、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ である。)

【0006】

【作用】本発明者らが種々考察したところによると、脂肪酸飽和ジカルボン酸エステル化合物は、その直鎖構造のために、ケトン基相互の電子反発が小さく、また環状構造に由来する歪もない。したがって、過放電状態で活性なアルカリ金属と接触しても、アルカリ金属からケトン基への電子移動という電気化学的還元分解の起きる頻度が低減する。また、脂肪酸飽和ジカルボン酸エステル化合物は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート等の炭酸エステル類と混合することで、一層電気化学的還元分解反応が抑制され、電池を過放電状態にしても以降の充放電サイクル寿命が良好に保たれる。

【0007】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお、実施例はすべてアルゴンガス雰囲気下で行った。

【実施例1】エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを体積比で1:1の割合で混合し、この混合溶媒にLiClO₄を1モル/lの割合で溶解し、電解液を調製した。この電解液にアジピン酸ジメチルを10 vol%の割合で添加した。このようにして調製した電解液を用いて図1に示すような扁平型電池を構成した。以下、図1に基づき説明する。正極1は、LiMn₂O₄粉末、カーボンブラックおよびポリ四弗化エチレン樹脂粉末を混合し、チタンのエキスパンドメタル集電体2をスポット溶接した正極缶3に加圧成型した。負極4は、円板状に打ち抜いたリチウムシートをニッケルのエキスパンドメタル5をスポット溶接した封口板6に圧着した。セパレータ7には、ポリプロピレン製多孔質膜を用い、前記の電解液を注液後、ガスケット8を介して正極缶3と封口板6を組み合わせて扁平型電池を構成した。

【比較例1】プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの体積比1:1の混合溶媒にLiClO₄を1モル/lの割合で溶解した電解液に無水マレイン酸を10 vol%添加したものをを用いたほかは、実施例1と同様に電池を構成した。

【0008】以上のように構成した実施例1および比較例1の電池を、25℃において、2mA/cm²の電流

密度、放電下限電圧2.0V、充電上限電圧3.5Vの条件で充放電サイクルを繰り返し、10回目の放電時に1kΩで定抵抗放電を行い、1ヶ月間そのまま放置した。図2は、放置直後の電池の2mA/cm²での充電曲線を描いたものであり、図3は、電池の各サイクルでの放電容量をプロットしたものである。これらの図より、実施例1の電池は、過放電直後の充電初期における電池電圧の急激な上昇は見られない。これに対し、比較例1の電池は、電圧の急激な上昇のために充電上限しきい値に制御され十分に充電できなくなることがわかる。

【0009】【実施例2】実施例1で用いたエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒の代わりに1,3-ジオキソランを用いた。この溶媒にLiClO₄を1モル/lの割合で溶解し、この電解液にアジピン酸ジメチルを10 vol%の割合で添加したほかは実施例1と同様にして扁平型電池を構成した。この電池を25℃において、2mA/cm²の電流密度、放電下限電圧2.0V、充電上限電圧3.5Vの条件で充放電サイクルを繰り返し、10回目の放電時に1kΩの定抵抗で過放電を行い、1ヶ月間放置した。図4は、過放電前後における放電容量をプロットしたものである。また、溶媒にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒を用いた実施例1の電池の特性も比較のためプロットした。図4から、主溶媒としてジオキソランを用いた場合は、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒を用いた場合に比べて、過放電後の充放電サイクルにおける放電容量が若干減少することがわかる。これは、ジオキソランとリチウム負極の反応による保護皮膜の形成が遅く、そのために、アジピン酸ジメチルが還元分解されるようになるためである。

【0010】【実施例3】実施例1と同様に、電解液の主溶媒としてエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒を用い、扁平型電池を作製した。電解液に添加する脂肪酸ジカルボン酸エステルとして、表1に示すような各種のジメチルエステルを5 vol%添加した。このように作製した電池を25℃において、2mA/cm²の電流密度、放電下限電圧2.0V、充電上限電圧3.5Vの条件で充放電サイクルを繰り返し、放電容量が1サイクル目の半分になるまでのサイクル数(サイクル寿命)を求めた。表1は、本発明の実施例の電池のサイクル寿命をまとめたものであり、比較のためジメチルエステルを添加しない場合のサイクル寿命も記載した。表1から、脂肪酸飽和ジカルボン酸エステルを添加した電解液を用いた電池は、そのサイクル寿命は、添加しない場合に比較して改善されており、特にグルタル酸ジメチル以上の主鎖炭素数でのエステル化合物で効果があることがわかる。

【0011】

【表1】

番号	$\text{CH}_3\text{-O-C-(CH}_2\text{)}_x\text{-C-O-CH}_3$ $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$	サイクル寿命
1	$x = 0$; シュウ酸ジメチル	154
2	$x = 1$; マロン酸ジメチル	173
3	$x = 2$; コハク酸ジメチル	251
4	$x = 3$; グルタル酸ジメチル	302
5	$x = 4$; アジピン酸ジメチル	314
6	$x = 5$; ピメリン酸ジメチル	315
7	$x = 6$; スベリン酸ジメチル	306
8	$x = 7$; アゼライン酸ジメチル	303
9	$x = 8$; セバシン酸ジメチル	304
比較例	添加剤なし	138

【0012】〔実施例4〕電解液の主溶媒としてジエチルカーボネートを用い、 LiClO_4 を1モル/lの割合で溶解し、電解液を調製した。この電解液に、表2に示すような各種のアジピン酸ジアルキルエステルを10 vol%添加した。このように調製した電解液を用い、実施例1と同様な扁平型電池を作製し、 2 mA/cm^2 の電流密度、放電下限電圧2.0V、充電上限電圧3.5Vの条件で充放電サイクルを繰り返し、放電容量が1サ*

*イクル目の半分になるまでのサイクル数（サイクル寿命）を求めた。表2は、本発明の実施例の電池のサイクル寿命をまとめたものである。表2から、エステル基に結合するアルキル基がエチル基以上の長さの炭素数をもつアルキル基を用いた場合にサイクル寿命が特に伸びることがわかる。

【0013】

【表2】

番号	$\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{-O-C-(CH}_2\text{)}_4\text{-C-O-C}_m\text{H}_{2m+1}$ $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$	サイクル寿命
1	$m = 1$; アジピン酸ジメチル	314
2	$m = 2$; アジピン酸ジエチル	355
3	$m = 3$; アジピン酸ジプロピル	372
4	$m = 4$; アジピン酸ジブチル	368
5	$m = 5$; アジピン酸ジペンチル	352

【0014】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、過放電を行っても容量劣化が小さく、またサイクル寿命の長い信

頼性の大きい非水電解質二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた扁平型電池の縦断面図

である。

【図 2】実施例 1 および比較例 1 の電池の過放電直後の充電曲線を描いた図である。

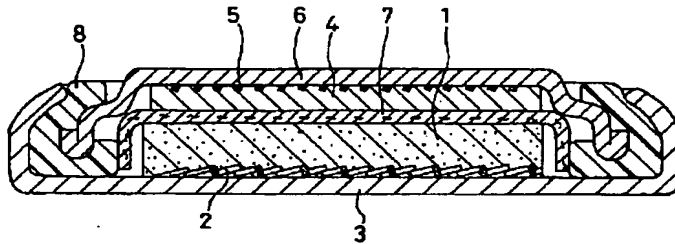
【図 3】実施例 1 および比較例 1 の電池の過放電前後における放電容量をプロットした図である。

【図 4】実施例 1 および実施例 2 の電池の過放電前後における放電容量をプロットした図である。

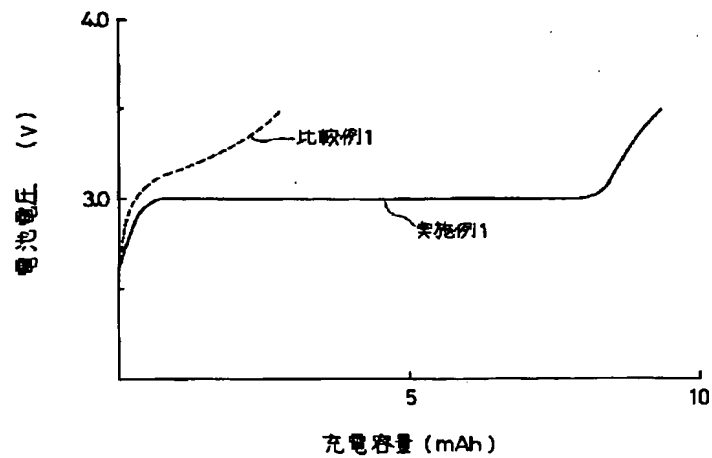
【符号の説明】

- * 1 正極
- 2 正極集電体
- 3 正極缶
- 4 負極
- 5 負極集電体
- 6 封口板
- 7 セパレータ
- * 8 ガスケット

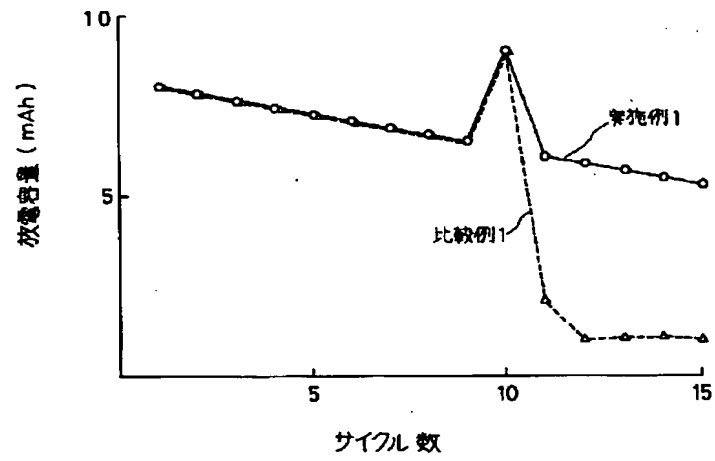
【図 1】



【図 2】



【図3】



【図4】

